## **BIODEGRADABLE COMPOSITION**

Patent number:

JP7102114

**Publication date:** 

1995-04-18

Inventor:

YAMAUCHI TATSUO

**Applicant:** 

**TEIJIN LTD** 

Classification:

- international:

C08L1/10; C08L1/10; C08K3/00; C08L3/02; C08L29/04

- european:

Application number: JP19930248081 19931004 Priority number(s): JP19930248081 19931004

#### Abstract of JP7102114

PURPOSE:To obtain a composition, containing a cellulose ester, starches and a plasticizer at a specific ratio, readily processable into fibers, resins, films, etc., excellent in biodegradability after disposal thereof and safe for the environment. CONSTITUTION:This biodegradable composition contains a cellulose ester, starches and 30-70wt.% plasticizer at (99:1) to (20:80) weight ratio of the cellulose ester to the starches. An additive selected from talc, calcium carbonate, magnesium carbonate, clay, silica, alumina, glass powder, kaolin, mica, wood, cellulose, polyvinyl alcohol, chitin, chitosan, collagen, fibroin and keratin may be blended with the biodegradable composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## . (19)日本国特許庁(J P)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平7-102114

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.6		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C08L	1/10	LAM			
		LAG			
C08K	3/00				
C 0 8 L	3/02	LAV			
	29/04	LGS			
				審査請求	未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)
(21) 出願番号		<b>特願平5-248081</b>		(71)出願人	
		W-4-E # (1000) 10	F 4 F		帝人株式会社
		平成5年(1993)10	月 4 日	(70) YX UB ±4	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
				(72)光奶有	山内 達夫 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株
					式会社大阪研究センター内
				(74)代理人	弁理士 前田 純博
				(11) (4-21)	NAT MAIN

## (54) 【発明の名称】 生分解性組成物

## (57)【要約】

【目的】繊維、樹脂およびフィルム等に容易に成形する ことが可能で、生分解性に優れたセルロースエステル系 組成物を提供すること。

【構成】セルロースエステル、でんぷん類および可塑剤を含む生分解性組成物であって、該生分解性組成物中の可塑剤の含有率が30~70重量%、かつセルロースエステルとでんぷん類の重量比率が99:1~20:80である。

#### . 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースエステル、でんぷん類および 可塑剤を含む生分解性組成物であって、該生分解性組成 物中の可塑剤の含有率が30~70重量%、かつセルロ ースエステルとでんぷん類の重量比率が99:1~2 0:80であることを特徴とする生分解性組成物。

【請求項2】 生分解性組成物が、タルク、炭酸カルシ ウム、炭酸マグネシウム、クレー、シリカ、アルミナ、 ガラス粉、カオリン、マイカ、木材、セルロース、ポリ ィプロインおよびケラチンからなる群から選ばれた少な くとも1種の添加剤を含む組成物である請求項1記載の 生分解性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、繊維、樹脂およびフィ ルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れ たセルロースエステル系組成物に関するものである。

[0002]

安価ですぐれた耐久性と機械的強度を持つため、各種用 途に大量に用いられている。

【0003】しかしながら、これら成形物が自然界に廃 棄された場合には分解されずにそのまま残存し、環境汚 染の原因となるため、重大な社会問題として注目を浴び ている。

【0004】上記問題を解決するためには、成形物が土 中や水中に存在する微生物によって生分解されることが 必要であり、生分解速度を調整することのできる組成物 の開発が進められている。

【0005】例えば、特開平4-142344号公報に は、セルロースエステルに可塑剤およびポリエステルを 混合した合成樹脂材料が開示されているが、該合成樹脂 材料は該公報第4頁右下欄第5行~同第6行に記載の如 く、「肉厚1mmの成形物が崩壊して小部分も発見でき なくなるまでの期間は1年から5年」という長期間を要 するものであり、環境汚染の防止という点からは充分な 生分解性を有しているとは言い難い。

【0006】一方、特開平5-32822号公報、特開 平4-353537号公報あるいは特開平4-2488 51号公報には、エチレンーピニルアルコール共重合体 あるいは脂肪族ポリエステルにでんぷん類を配合してな る生分解生組成物が開示されている。

【0007】しかしながら、該組成物は被配合物である エチレンービニルアルコール共重合体あるいは脂肪族ポ リエステルとでんぷん類の相溶性が不良であるため、成 形性や物性が劣るという欠点を有していた。

【0008】即ち従来は、成形性や物性を低下させるこ となく、特に短期間での生分解性に優れた樹脂組成物の 配合は提案されていない。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記従 来技術の有する問題点を解消し、繊維、樹脂およびフィ ルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れ たセルロースエステル系組成物を提供することにある。

2

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らが上記目的を 達成するため鋭意検討した結果、セルロースエステルお よび該セルロースエステルとの相溶性に優れたでんぷん ピニルアルコール、キチン、キトサン、コラーゲン、フ 10 類という新規な配合組成を採用する時、所望の生分解性 樹脂組成物が得られることを究明した。

> 【0011】かくして本発明によれば、セルロースエス テル、でんぷん類および可塑剤を含む生分解性組成物で あって、該生分解性組成物中の可塑剤の含有率が30~ 70重量%、かつセルロースエステルとでんぷん類の重 量比率が99:1~20:80であることを特徴とする 生分解性組成物が提供される。

【0012】以下、本発明の構成要件を詳細に説明す る。本発明に使用するセルロースエステルとは、セルロ 【従来の技術】近年、合成繊維や合成樹脂、フィルムは 20 一スの水酸基の一部または全部をエステル基で置換した ものをいい、セルロースジアセテート、セルローストリ アセテート、セルロースアセテートプチレートなどが例 示できる。

> 【0013】これらのセルロースエステルは単独で用い ても良く、2種以上を併用しても良い。

【0014】また、上記セルロースエステルに配合する でんぷん類としては、トウモロコシ、小麦、馬鈴薯、 米、タピオカ、甘藷などから得られる生でんぷんの他、 αでんぷん等の物理的に変性されたでんぷん、デキスト 30 リンやアミロース等の酵素変性でんぷん、酸化でんぷん 等の化学的に変性されたでんぷん、あるいはエステル化 でんぷん、エーテル化でんぷん、架橋でんぷん等のでん ぷん誘導体が例示される。

【0015】本発明においては、上記セルロースエステ ルとでんぷん類の重量比率が99:1~20:80とな るように配合することが肝要である。

【0016】セルロースエステルの重量比率が99を越 える場合には、生分解速度が遅くなりすぎ実用に供し得 ないし、一方、重量比率が20未満の場合は成形性が悪 40 化するばかりでなく、生分解速度が速すぎて組成物が不 安定になる。

【0017】セルロースエステルとでんぷん類の配合比 率は、所望の生分解速度に応じて上記範囲内で適宜設定 すればよく、セルロースエステルの配合量が多くなるほ ど生分解速度は遅くなる。

【0018】また、本発明に使用する可塑剤は生分解可 能なものであればよく、以下のものが例示される。

【0019】(1) 有機酸エステル

フタル酸エステル等の芳香族エステル、天然油脂、モノ 50 グリセライド、ジグリセライド、脂肪酸エステル、カプ

- ロラクトン等の環状エステル、アジピン酸-エチレング リコールオリゴマー等のオリゴマーなど。

### (2) 糖エステル

ソルビトールプチレート、マンニトールアセテートプロ ピオネートなど。

#### (3) 有機酸

乳酸、クエン酸、カプロン酸、酒石酸等の飽和脂肪酸、 フマル酸、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、フタル酸等の 芳香族酸など。

## (4) その他

エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメ チレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチ レングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコ ールの他、グリセリン、ジグリセリン、トリエチレンイ ミン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメトキシ エチルアジペート、エチルセロソルプ、メチルセロソル プ、トリエチレングリコールアセテート、カプロラクタ ムなど。

【0020】ここで、使用する可塑剤の量は、セルロー スエステル、でんぷん類および可塑剤を含む組成物の合 20 A;全く問題なく紡糸可能 計重量に対して30~70重量%である必要がある。

【0021】可塑剤の量が70重量%を越えると得られ る組成物が不安定となり、一方、30重量%未満の場合 はセルロースエステルとでんぷん類の相溶性が悪くな り、成形性が低下する。また、上記可塑剤は単独で使用 しても良く、また2種以上併用しても良い。

【0022】本発明の組成物には、上記成分に加えて夕 ルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、シ リカ、アルミナ、ガラス粉、カオリン、マイカ、木材、 ン、コラーゲン、フィブロイン、ケラチンからなる群か ら選ばれた少なくとも1種の添加剤を配合しても良い。

【0023】上記添加剤を加えることによって、強度な どの機械的性質をはじめ種々の性能を向上させることが できる。但し、添加剤の量があまり多すぎると成形性が 低下するので、高々50重量%までに止めるのが好まし 41

【0024】この他、本発明の組成物には、本発明の目 的を阻害しない範囲で安定剤や改質剤などを配合するこ ともできる。

【0025】かくして得られる本発明の組成物は、良好 な成形性を有しているので樹脂成形体、フィルム、繊維 などの任意の形状に成形することが可能であり、しかも 得られた成形体は優れた生分解性を示す。

#### [0026]

【作用】本発明においては、セルロースエステルとでん ぷん類という新規な配合組成を採用することにより、組 成物の成形性を向上させるとともに、優れた生分解性を 発現させている。

【0027】即ち、被配合物の基本骨格と同じ構造を有 する配合物を配合することにより、被配合物と配合物の 相溶性を向上させているので、可塑剤の影響を最小限に 抑えることができ、それぞれの構成成分が本来有してい る特性が相乗的に発現されるのである。

【0028】本発明の組成物においては、セルロースエ ステルが主として成形性を、また、でんぷん類が主とし て生分解性を律しており、この両者を組合わせることに よって良好な成形性と優れた生分解性を有する組成物が *10* 得られるのである。

【0029】以下、実施例により本発明をさらに具体的 に説明する。なお、実施例中に示した物性は下記の方法 により測定したものである。

【0030】(1)成形性

孔径0.75mmφの円形単孔紡糸口金を備えた溶融紡 糸機を用い、ペレット化した組成物を口金温度220℃ で吐出して直径 0. 4mmのモノフィラメントを得るに 際し、紡糸性を下記の4段階で判定して成形性の尺度と した。

B:若干の着色が見られるが紡糸可能

C:断糸が多発し、紡糸困難

D;組成物が著しく分解し、紡糸不可能

【0031】(2)生分解性

直径0.4mmのモノフィラメントを、大阪府茨木市耳 原3丁目4番1号の帝人株式会社大阪研究センター内で 採取した土の中に埋め、温度を30℃に保ち、充分な湿 度下に3ヶ月保持して、その分解の程度を下記の4段階 で評価した。

セルロース、ポリピニルアルコール、キチン、キトサ 30 a;ほとんど分解し、フィラメントの形状が確認できな

b:形状は確認できるが、著しく損傷されている

c:フィラメントの一部に損傷がみられる

d:ほとんど分解がみられない

[0032]

【実施例1】セルロースジアセテートフレーク、馬鈴薯 でんぷんおよび表1に示す可塑剤を所定量混合した後、 スクリュー型押出機を用いて混練、押出を行ない、ペレ ットとした。

【0033】得られたペレットを、孔径0.75mmφ の円形単孔紡糸口金を備えた溶融紡糸機を用い、口金温 度220℃で吐出して直径0.4mmのモノフィラメン トとした。

【0034】モノフィラメントを得る際の成形性および 得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表 1 に示 す。

[0035]

【表1】

5

実験NO.	1	2	3	4	5 .	6
セルロース ジアセテート (g)	60	40	25	15	50 ·	50
馬鈴薯でんぷん(g)	40	60	75	85	50	50
可塑剤 (g) PEG400 フタル酸ジメチル グリセリン	70 20	100	150 20	200	25	25 25
可塑剤の重量比 (%)	47	55	63	67	20	33
混練、押出温度 (℃)	215	210	207	205	220	220
成形性	A	A	A	D	D	A
生分解性	b	а	а		_	b

## (実験NO. 4、5は比較例)

[0036]

得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表2に示

【実施例2】実施例1において、可塑剤の種類を表2に

[0038]

す。

示す如く変更した以外は実施例1と同様に実施した。

【0037】モノフィラメントを得る際の成形性および 30 【表2】

7

実験NO.	7	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3
セルロース ジアセテート (g)	50	50	50	50	50	50	60
馬鈴薯でんぷん (g)	50	50	50	50	50	50	40
可塑剤 (g) フタル酸ジメチル フタル酸ジオクチル セバシン酸ジオクチル トリアセチン スルホラン マレイン酸ジエチル	25 25	25 25	25 25	25	25 25	50	70
可塑剤の重量比 (%)	33	33	33	33	33	33	41
混練、押出温度 (℃)	220	220	220	220	220	220	220
成形性	A	A	A	A	· A	A	A
生分解性	С	b∼c	b∼c	b	b∼c	С	b~c

[0039]

【実施例3】実施例1において、表3に示す添加剤を添

加した以外は実施例1と同様に実施した。

【0040】モノフィラメントを得る際の成形性および

得られたモノフィラメントの生分解性を併せて表3に示

す。

[0041]

【表3】

9

実験NO.	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9
セルロース ジアセテート (g)	50	50	60	50	100	25
馬鈴薯でんぷん (g)	50	50	40	50	-	75
可塑剤 (g) PEG400 フタル酸ジメチル グリセリン	25 25	25 25	70 20	25 25	40	200 20 30
可塑剤の重量比 (%)	33	33	47	33	29	71
添加剤 (%) タルク セルロース 水	30	30	4	75		·
· 混練、押出温度 (℃)	220	220	207	220	220	200
成形性	A	A	В	С	С	D
生分解性	a	a	b	b	đ	_

(実験NO. 18、19は比較例)

【0042】 【発明の効果】本発明によれば、繊維、樹脂およびフィ ルム等に容易に成形することが可能で、生分解性に優れ たセルロースエステル系組成物が提供される。